Chemie

Beitrag zu der Kenntnis des Phencyclons.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Hohen Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Bonn.

Von

Marianne Leonhard

aus Elberfeld.

Bonn 1937

Anton Brand, Bonn.

Berichterstatter: Professor Dr. W. Dilthey

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. *W. Dilthey*, sage ich an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank.

INHALT

A. Theoretischer Teil. Seite

I. Einleitung 5

II. Diensynthesen des Phencyclons mit -p-Chinonen . 5

III. Oxydationsprodukte des Phencyclons und Heterocyclen aus 9,10-Dibenzoylphenanthren 9

IV. Anlagerungsprodukte von Halogenen und Hydroxylen an Phencyclon und die Umwandlungsprodukte dieser Stoffe 14

V. Zusammenfassung (Tab. I—III) . . . . .

B. Experimenteller Teil.

II. Additionsprodukte aus Phencyclon und p-Chinonen: . 18

1. Endocarbonyl-8,5-diphenyl-7,6-(o,o'-biphenylen) -dihydro-1,4-naphtochinon 18

2. Endocarbonyl-8,5-diphenyl-7,6-(o,o'-biphenylen) -dihydro-anthrachinon 18

3. Endocarbonyl-8,5-diphenyl-7,6-(o,o'-biphenylen) -dihydro-chinizarin 19

4. Endocarbonyl-8,5-diphenyl-7,6-(o,o'-biphenylen) -dihydro-1,4-diacetyl-chinizarin 21

und Acetylierung von Endocarbonyl-8,5-diphenyl -7,6-(o,o'-biphenylen)-dihydro-chinizarin . . . 21

5. Additionsprodukt aus Phencyclon und 2,3-Dibromnaphtazarin 22

Versuch einer Addition von 1,2-Chinonen an Phencyclon 19

III. Oxydationsprodukte des Phencyclons 24

a) mit *Luftsauerstoff*

1. 9,10-Dibenzoylphenanthren 24

Dibenzoylphenanthren nach Friedel-Krafts . 24

Heterocyclen aus 9,10-Dibenzoylphenanthren

2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-pyridazin 26

2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-thiophen 27

Seite

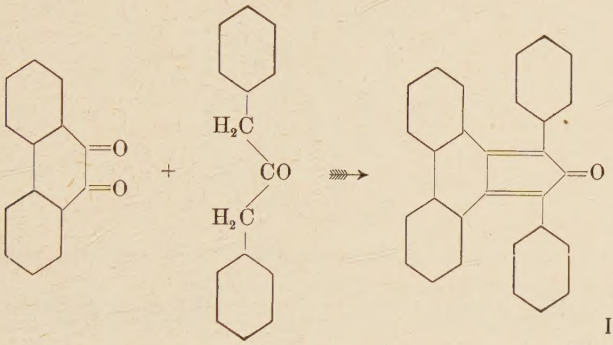
2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-furan . 28
Versuch einer Kondensation des Dibenzoylphenanthrens mit Schwefel 26
2. 2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-α-pyron . 28
9-Benzylphenanthren 29
b) mit *Perhydrol* in Eisessig 30
c) mit *Bleitetraacetat* in Eisessig 32
Diacetoxyphencyclon 32
Verseifung des Diacetoxyphencyclons 33

IV. Anlagerung von Halogenen und Hydroxylen an Phencyclon und die Umwandlungsprodukte dieser Stoffe

a) Chlorierung des Phencyclons
1. mit gasförmigem Chlor } Dichlor- . . 34
2. mit Phosphorpentachlorid } phencyclon . . 35
Untersuchung auf die Haftfestigkeit des Chlors: . . . . . .
α) Dioxyphencyclon 35
Versuch einer Acetylierung des Dioxyphencyclons 36
β) Diacetoxyphencyclon 36
b) Bromierung des Phencyclons: 37
Dibromphencyclon
c) Jodierung des Phencyclons: 38
Dijodphencyclon
α) 2,5-Dihydrophencyclon und 5-Acetodihydrophencyclon . . . 39

Theoretischer Teil

Phencyclon oder 2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-cyclopentadienon ist das Kondensationsprodukt aus Phenanthrenchinon und Dibenzylketon mit alkoholischem Kali in der Hitze. Es ist schon von *W. Dilthey* und Mitarbeitern beschrieben worden. [1])



I

Es ist ferner bereits bekannt, daß Phencyclon der Diels-Alderschen Diensynthese zugänglich ist. Unter anderen sind z. B. die Maleinsäureaddukte an Phencyclon eingehend untersucht worden. [2]) In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß Phencyclon auch Diensynthesen mit -p-Chinonen eingeht.

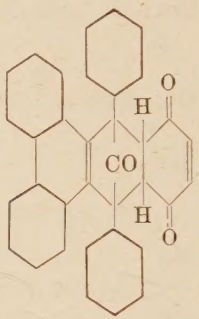
Phencyclon ist sehr unbeständig gegenüber Oxydationsmitteln, wie schon *A. Schäfer* in seiner Dissertation [3]) erwähnt, ferner reagiert es leicht mit Halogenen unter Bildung von Anlagerungsprodukten. [4]) Im Verlauf der hier beschriebenen Untersuchungen konnten schöne Zusammenhänge und Übergänge zwischen den Oxydationsprodukten und den Halogenverbindungen des Phencyclons festgestellt werden.

Diensynthesen mit -p-Chinonen.

Phencyclon geht leicht eine Diels-Aldersche Diensynthese mit -p-Chinonen ein unter Bildung von Endocarbonylverbindungen. Der chinoide Kern lagert sich, unter Aufhebung einer Doppelbindung, in 2,5-Stellung an den cyclo-Pentadienonring, also an den Enden des konjugierten Systems, an.

Erhitzt man Phencyclon mit -p-Benzochinon in siedendem Chlorbenzol, dann erhält man ein schwach gelbes Produkt, nämlich das

Endocarbonyl-8,5-diphenyl-7,6-(o,o'-biphenylen)-dihydro-1,4-naphtochinon (Formel II Tab. I).



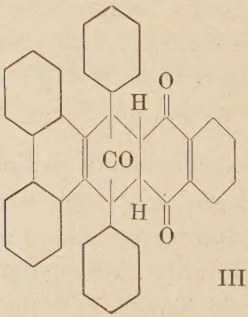
II

Es ist kristallin, schmilzt bei 274° und gibt eine dunkelrotviolette Halochromie.

Ebenso gelingt die Addition von 1,4-Naphtochinon und substituierten 1,4-Naphtochinonen.

Das Additionsprodukt von 1,4-Naphtochinon an Phencyclon bezeichnet man als

Endocarbonyl-8,5-diphenyl-7,6-(o,o'-biphenylen)-dihydro-anthrachinon (Formel III Tab. I):

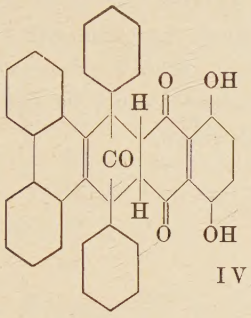


III

Es ist eine weiße kristalline Substanz vom Schmp. 287° und blau-

grüner Halochromie. Man gewinnt es auch durch Vereinigung der Additionskomponenten in siedendem Chlorbenzol.

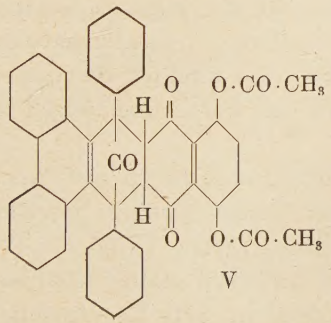
Endocarbonyl-8,5-diphenyl-7,6-(o,o'-biphenylen)-dihydro-chinizarin (Formel IV, Tab. I)



IV

ist ein sehr intensiv gelb grünfluoreszierender Körper vom Schmp. 245° u. Z.; er ist das Additionsprodukt von 8,5-Dioxy-1,4-naphtochinon oder Naphtazarin an Phencyclon. Man erhält ihn leicht und in guter Ausbeute durch vierstündiges Erhitzen der beiden Komponenten in siedendem Benzol. Mehrere Analysen haben gezeigt, daß bei dieser Temperatur immer die Endocarbonylverbindung entsteht. Es wurde vergeblich versucht, die CO-Gruppe zu entfernen.

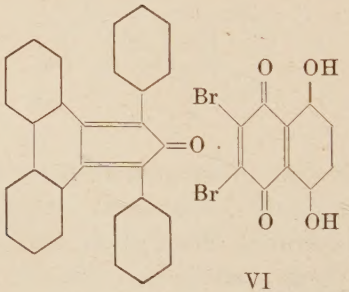
Die beiden phenolischen Hydroxylgruppen in dem oben beschriebenen Endocarbonyl-8,5-diphenyl-7,6-(o,o'-biphenylen)-dihydro-Chinizarin sind frei vorhanden, denn sie lassen sich acetylieren. Das Diacetylderivat würde der Formel V entsprechen und müßte



V

sich dann auch aus Diacetylnaphtazarin [6]) und Phencyclon gewinnen lassen, was auch tatsächlich der Fall ist.

2,3-Dibromnaphtazarin, Schmp. 258°, [7]) addiert sich auch an Phencyclon. Allerdings erfolgt die Addition nur sehr langsam; man muß mindestens einen ganzen Tag in siedendem Chlorbenzol erhitzen, der Körper wird durch Ausfällen mit Ligroin (Kp 127°) gewonnen. Er bildet prachtvoll rotgold glänzende Blättchen vom Schmp. 404°. In kalter konz. Schwefelsäure ist der Körper unlöslich, in der Wärme löst er sich grünbraun.



VI

Seine quantitative Untersuchung ergab einen Bromgehalt von 17,26% Br.

Da der Bromgehalt jedoch nicht einem Addukt 1 : 1 entspricht, sondern tiefer liegt, bleibt noch unaufgeklärt, ob bei der Darstellung Brom entweicht, oder ob der Bau des Moleküls ein anderer ist, als der der übrigen Additionsverbindungen.

Bei der Aufstellung der Formeln für die Additionsprodukte ist angenommen worden, daß die chinoide Komponente sich mit einer Äthylenlücke in 2,5-Stellung an das Phencyclon addiert. Diese Annahme bleibt zunächst ohne direkten chemischen Beweis, sie stimmt recht gut überein mit den Farberscheinungen, die bei der Addition beobachtet werden.

Es ist als Erfahrungstatsache zu bewerten und ist im Verlauf dieser Arbeit immmer wieder bestätigt worden, daß eine Addition in 2,5-Stellung die schwarzgrüne Farbe des Phencyclons zum Verschwinden bringt; es entstehen immer farblose Körper, ganz gleich welcher Art der Addend ist. Das Verschwinden von 2 koordinativ

ungesättigten C-Atomen genügt somit, um den grünen Stoff farblos zu machen. Da durch die Addition im Chinon, welches durch Kombination von je 2 Äthylen- und CO-Gruppen gelb ist, eine Äthylengruppe abgesättigt wird, ist auch für diese Komponente mit einem Farbrückgang zu rechnen. Das Addukt ist farblos, sowohl in der Reihe des Chinons als auch des Naphtochinons.

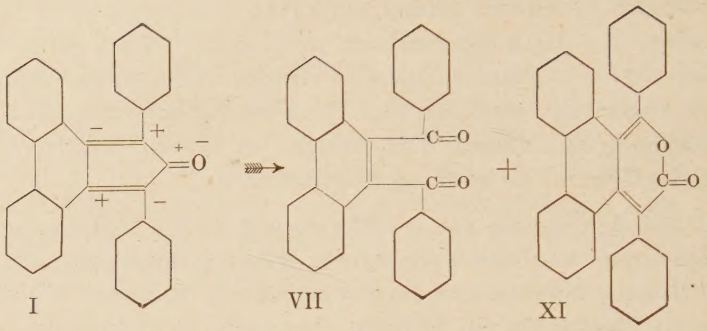
Durch Einführung von 2 OH-Gruppen in 8,5-Stellung des 1,4-Naphtochinons wird eine bathochrome Wirkung hervorgebracht; man erhält tiefrotes Naphtazarin. So war auch durch Addition des Naphtazarins an Phencyclon ein farbiges, aber aufgehelltes Produkt zu erwarten. Dieses ist grünfluoreszierend gelb. Seine Halochromie ist dunkelblau.

Die Wirkung des positivierenden Auxochroms OH wird durch Acetylieren ausgeschaltet. Diacetylnaphtazarin ist nur noch orangegelb. So war auch durch Acetylierung des gelben grünfluoreszierenden Additionsproduktes Endocarbonyl-8,5-diphenyl-7,6-(o,o'-biphenylen)-dihydro-Chinnizarin eine hypsochrome Wirkung zu erwarten. Das Diacetylderivat ist farblos.

Es gelang nicht, -o-Chinone an Phencyclon zu addieren. Bei dem Versuch, 1,2-Naphtochinon an Phencyclon anzulagern, wurde als einzigstes Reaktionprodukt nur Dihydrophencyclon (XX) gefaßt. Beim Versuch mit Phenanthrenchinon wurden die Ausgangskomponenten wiedererhalten.

Die Oxydationsprodukte des Phencyclons.

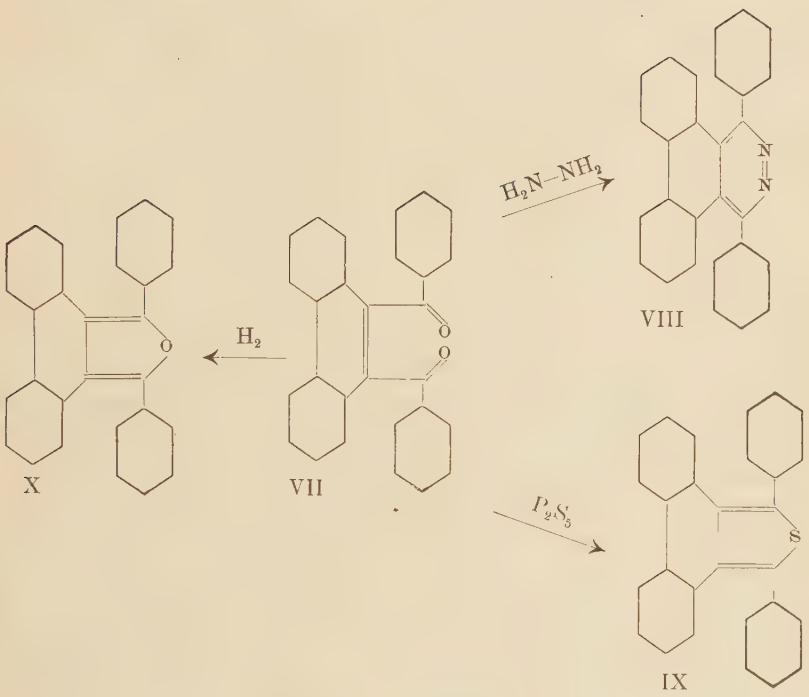
Läßt man Lösungen des Phencyclons an Luft und Licht stehen, so verschwindet die tiefgrüne Farbe der Lösung verhältnismäßig rasch, um einer braungelben Platz zu machen. Diese Lösung enthält dann kein Phencyclon mehr und erlaubt auch seine Wiedererzeugung auf keine Weise. Das Keton ist also grundlegend verändert worden. Da der Farbwechsel in Stickstoffatmosphäre nicht eintritt, ist zu vermuten, daß eine Zerstörung durch Oxydation erfolgte.



I VII XI

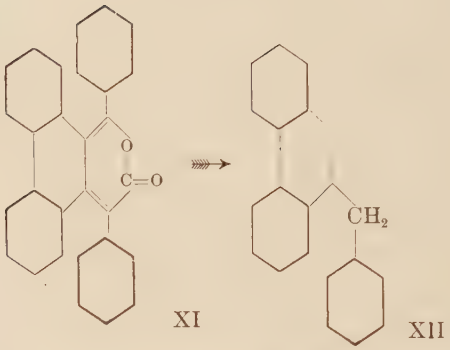
Das Oxydationsprodukt war unschwer zu fassen, da es bei manchen Versuchen bei längerem Stehen der Lösung direkt auskristallisierte. [8]) Sein Schmelzpunkt lag bei 206°, die Analyse stimmte auf $C_{28}H_{18}O_2$; das ist aber die Zusammensetzung eines Dibenzoylphenanthrens, dem die Formel VII zukommen müßte. Da der Stoff ein Dibenzoyläthylenabkömmling ist, führt man den Konstitutionsbeweis, wie *C. Paal* und *H. Schulze* [9]) für dieses getan haben, indem man den Stoff in kalter Pyridinlösung der Einwirkung von Hydrazin unterwarf. Hierbei wurde ganz glatt das erwartete Pyridazin (Formel VIII) erhalten. Es gelang ferner, ihn mit P_2S_5 in das 2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-thiophen (Formel IX) und durch Reduktion mit amalgamiertem Zinkstaub in Eisessig in 2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-Furan (Formel X) zu überführen.

Damit ist der Konstitutionsbeweis für dieses Dibenzoylphenanthren genügend sicher geführt, obwohl *C. Willgerodt* und *B. Albert* [10]) ein 9,10-Dibenzoylphenanthren mit anderen Eigenschaften, allerdings ohne Konstitutionsbeweis, beschrieben haben. Diese Autoren benzoylierten Phenanthren mit $AlCl_3$ und erhielten in schlechter Ausbeute einen bei 317° schmelzenden Körper, dem sie 9,10-Struktur gaben. Eine Nacharbeitung des Versuchs von *C. Willgerodt* und *B. Albert* ergab den hochschmelzenden (317°) Körper nicht, aber ein anderes Produkt, dessen Analyse ebenfalls auf ein Dibenzoylphenanthren stimmte, das aber bei 184° schmolz und mit dem Abbauprodukt des Phencyclons nicht identisch war. Diese Unstimmigkeiten



bedürfen noch der Aufklärung.

Der Angriff des Luftsauerstoffs in 2- und 5-Stellung des Cyclopentadienonringes im Phencyclon konnte nicht überraschen, nachdem *W. Dilthey* und Mitarbeiter [11]) gezeigt haben, daß zum mindesten ein in Nachbarstellung der CO-Gruppe befindliches C-Atom stark positiviert ist und somit besondere Neigung zur Aufnahme von Sauerstoff besitzen muß. Vielleicht ist diese Eigenschaft, als Elektronendrücker aufzutreten, alternierend, so daß sich hieraus die abwechselnde Positivierung der C-Atome 2 und 5 und damit deren leichte Oxydierbarkeit erklären ließe. Ist aber diese Vorstellung richtig, dann müßte auch ein Oxydationsprodukt faßbar sein, das formal durch Einschiebung eines Sauerstoffatoms entstanden gedacht werden kann und der Formel eines α-Pyrons (XI) entsprechen würde.



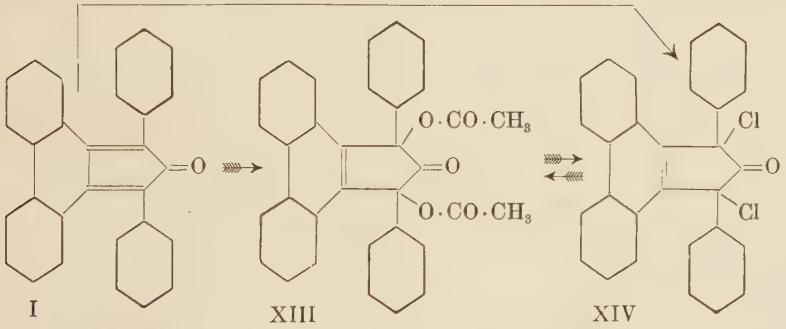
XI XII

Dieses Oxydationsprodukt trifft man nun tatsächlich sehr häufig an in den Mutterlaugen, die nach Abfiltrieren des Dibenzoylphenanthrens verbleiben. Man kann es auch leicht aus 2,5-Dioxy-phencyclon (XV) erhalten durch Wasserabspaltung in konz. Schwefelsäure. Durch Natronkalkdestillation wird er zu einem bei 154° schmelzenden Benzylphenanthren abgebaut. In der älteren Literatur sind zwei Benzylphenanthrene beschrieben, die beide ohne Beweisführung als 9-Benzylphenanthrene angesprochen wurden. Das eine wurde entsprechend der Vorschrift von *G. Goldschmidt* [18]) durch Erhitzen von Phenanthren und Benzylchlorid bei Gegenwart von Zinkstaub gewonnen. (Die Reaktion geht auch ohne Zinkstaub und beginnt bei 120°). Dieses Benzylphenanthren vom Schmp. 154° erwies sich als identisch mit dem Abbauprodukt des Pyrons (XI) (Mischprobe). Da hier auch ein Dibenzylphenanthren hätte vorliegen können, — die Analysenwerte von Mono- und Dibenzylphenanthrenen unterscheiden sich nur sehr wenig — wurde durch Molekulargewichtsbestimmung eindeutig zu Gunsten des Monobenzylphenanthrens entschieden. Da das durch Abbau gewonnene Benzylphenanthren die Benzylgruppe in der Brücke haben muß, ist bewiesen, daß die einfache Benzylierung von Phenanthren zum 9-Benzylphenanthren führt. Das von *C. Willgerodt* und *B. Albert* [22]) beschriebene Benzylphenanthren kann daher nicht 9-Benzylphenanthren sein. In neuerer Zeit hat sich *W. E. Bachmann* [23]) mit den Benzoyl- und Benzylphenanthrenderivaten befaßt und sowohl durch Einwirkung von Benzyl-

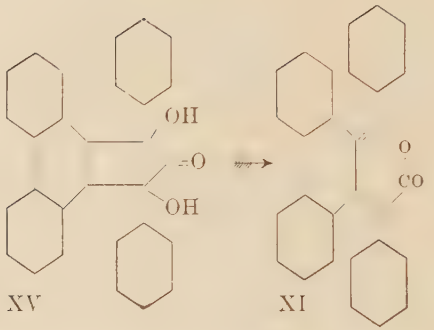
chlorid auf die Mg-Verbindung des 9-Bromphenanthrens als auch durch Reduktion von 9-Benzoylphenanthren das 9-Benzylphenanthren synthetisiert. Zwar stimmt seine Analyse nicht auf den Kohlenwasserstoff, doch ist der angegebene Schmelzpunkt von 153—154° mit dem unsrigen gleich.

Die leichte Aufnahmefähigkeit, die das Phencyclon für negative Reste besitzt, sei noch an einigen Beispielen gezeigt.

Mit Wasserstoffsuperoxyd erhält man, sofern man in Eisessig arbeitet, ein Diacetoxyphencyclon von der Formel XIII (neben 9,10-Dibenzoylphenanthren [VII]), welches man ebenfalls leicht mit Bleitetraacetat bekommt. Daß dieses Diacetoxyphencyclon in naher Beziehung zum α-Pyron (XI) steht, geht daraus hervor, daß es mit conc. Schwefelsäure in dieses übergeführt werden kann. Gasförmiger HCl hingegen führt zu einem Dichlorphencyclon, welches auch aus Phencyclon mit Chlor erhalten werden kann. Dieses Dichlorphencyclon geht bei der Behandlung mit Kalium-, Natrium- oder Silber-

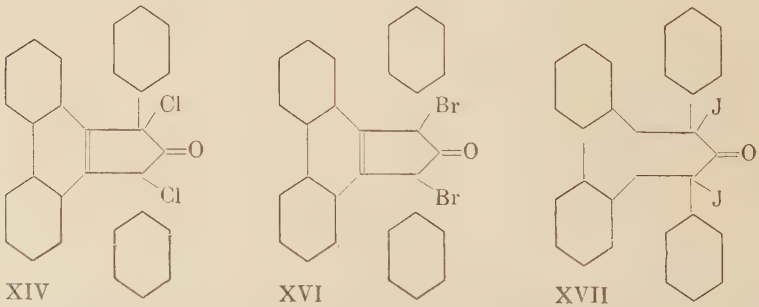


acetat in Eisessig wieder in das Diacetoxyphencyclon über. Kocht man es einen Tag in Eisessig, dann erhält man das Dioxyphencyclon (XV), das seinerseits bei dem Versuch der Acetylierung mit Acetanhydrid und Natriumacetat in das α-Pyron (XI) übergeht.



XV XI

Damit kommt man zu dem Verhalten des Phencyclons gegenüber Halogenen. Sie werden, wie schon zuvor beim Chlor erwähnt, recht leicht addiert, und zwar tritt das Dichlorid sogar in 3 Formen auf, die bei 263°, 274°, 278° schmelzen. Es blieb vorläufig ununtersucht, durch welchen Grund Dichlorprodukte verschiedener Schmelzpunkte erhalten wurden, da in die Augen fallende chemische Unterschiede nicht bemerkt wurden, Struktur und Stereoisomere kommen hier in Frage.

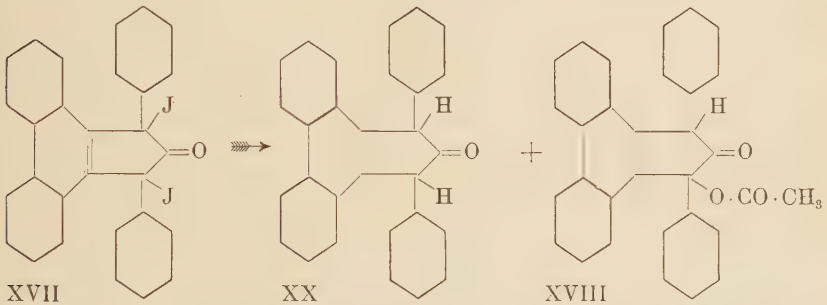


XIV XVI XVII

Die Bindungsfestigkeit des Halogens ist relativ gering, am stärksten beim Dichlorid, am schwächsten beim Dijodid. Chlorid und Bromid sind durch einen scharfen Schmelzpunkt ausgezeichnet; das Dibromid schmilzt erst bei 298°, wohingegen das Dijodid bereits bei 188° anfängt Jod abzugeben, ebenso wie es in Lösung bald die tief gelborange Farbe einbüßt und in eine Mischfarbe von grün (Phencyclon) und Jodfarbe übergeht. Führt man den Versuch in Chloro-

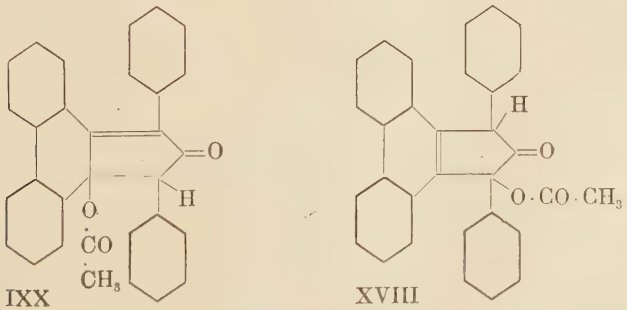
form aus und destilliert letzteren ab, so geht veilroter Joddampf mit über, es bleibt eine grüne Lösung.

Bei der Herausnahme des Halogens mit Eisessig in der Hitze verhalten sich Chloride und Bromid gleich, indem beide den Dioxykörper (XV) liefern. Setzt man dem Eisessig Kaliumacetat zu, so geben beide das schon erwähnte Diacetoxyphencyclon (XIII), welches auch direkt aus Phencyclon mit H_2O_2 in Eisessig und Bleitetraacetat erhalten wird.



XVII XX XVIII

Kocht man hingegen das Dijodid mit Kaliumacetat in Eisessig, so erhält man schließlich Reduktionsprodukte des Phencyclons, die wahrscheinlich durch intermediär auftretenden HJ entstehen, nämlich das bekannte Dihydrophencyclon Schmp. 314° (Formel XX) und ein bei 256° schmelzendes Essigsäure enthaltendes Produkt, dem man die Formel eines Acetats gibt, weil es identisch ist mit einem schon beschriebenen Acetylderivat.

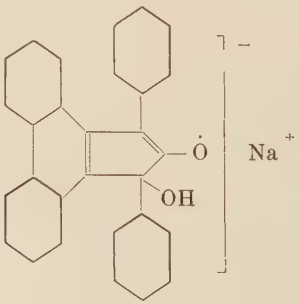


IXX XVIII

Wie *W. Dilthey* und *J. ter Horst* [12]) schon festgestellt haben, unterscheidet man beim Phencyclon 2 Hydrate und 2 entsprechende Acetylderivate (XVIII und XIX).

Das eine Hydrat (XIX), das die H- und OH-Gruppe in 2,3-Stellung trägt, sieht man als Vorstufe des Phencyclons bei dessen Darstellung an. Man kann es leicht als solches gewinnen bei der Kondensation des Phenanthrenchinons mit Dibenzylketon und alkoholischem Kali in der Kälte. Das O-Atom der OH-Gruppe rührt also noch vom Phenanthrenchinon her, muß also am C_3-Atom des Cyclopentadienonringes sitzen. Durch Kochen in Acetanhydrid wird dieses Hydrat unter Wasserabspaltung in Phencyclon übergeführt. Es schmilzt bei 226°. Durch Erhitzen in Eisessig wird die OH-Gruppe verestert. Das Acetylderivat schmilzt bei 248—251°.

Dem 2. Acetylderivat (XVIII) liegt als Hydrat das Carbinol der grünen Salze zu Grunde: Löst man nämlich das Phencyclon in conc. Schwefelsäure und filtriert die grüne Lösung auf Eis, so fällt dieses Hydrat als farbloser Körper aus. Es ist nicht identisch mit dem oben beschriebenen, da sein sehr von der Art des Erhitzens abhängiger Schmp. erheblich höher liegt. Dieses liefert auch ein Acetylderivat (XVIII) vom Schmp. 256°. *W. Dilthey* und *J. ter Horst* geben ihm die Formel XVIII, d. h. also die Substituenten in 2- und 5-Stellung, weil diese ein reaktionsfähiges Wasserstoffatom hat; denn diese Derivate geben genau wie das Phencyclon selbst in Pyridinlösung mit Na-methylat versetzt ein gelbrotes Natriumsalz, dem vielleicht folgende Formel zukommt:



Mit diesem zuletzt beschriebenen Acetylderivat (XVIII) ist nun dasjenige identisch, welches hier aus dem Dijodphencyclon durch Behandeln mit Kaliumacetat in Eisessig entstanden ist. Da, wie schon oben angeführt, Phencyclon leicht negative Reste in 2,5-Stellung addiert, also auch die beiden Jodatome in -2,5- sitzen werden, kann man wohl auch mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß das daraus entstandene Acetylderivat (XVIII) als 2,5-Derivat folgerichtig formuliert ist.

Experimenteller Teil

Dien-synthesen aus Phencyclon und -p-Chinonen.

1. Endocarbonyl-8,5-diphenyl-7,6-(o,o'-biphenylen)-dihydro-1,4-Naphtochinon (Formel II, Tab. I)
durch Diensynthese aus Phencyclon und -p-Benzochinon.

2 g Phencyclon, fein pulverisiert, werden mit 1 g reinem -p-Benzochinon in 50 ccm Chlorbenzol unter Rückfluß und Aufleiten von CO_2 bis zur Braunfärbung der Lösung zum Sieden erhitzt. Man läßt im CO_2-Strom erkalten. Es fällt ein gelblichweißer mikrokristalliner Niederschlag. Um überschüssiges Chinon zu entfernen, extrahiert man das Additionsprodukt mit Äther. Aus Benzol umgelöst, erhält man gelblichweiße Nadeln vom Schmp. 274° u. Z. Ausbeute 1,7 g. Das Produkt ist löslich in Benzol, Toluol, Chloroform, Pyridin, Aceton, Dioxan, Eisessig. Unlöslich in Alkohol, Petroläther, Ligroin.

In conc. Schwefelsäure löst der Körper sich mit dunkelvioletter Farbe. Gießt man die schwefelsaure Lösung in Wasser, dann verschwindet die Farbe. Der Körper fällt unverändert wieder aus.

0,02330 g Subst.	0,07282 g CO_2	0,00966 g H_2O
$C_{35}H_{22}O_3$	ber. 85,68% C	4,52% H
(Mol.Gew. 490,176)	gef. 85,23% C	4,63% H

2. Endocarbonyl-8,5-diphenyl-7,6-(o,o'-biphenylen)-dihydro-Anthrachinon (Formel III, Tab. I)
durch Diensynthese aus Phencyclon und 1,4-Naphtochinon.

2 g feinpulv. Phencyclon werden mit 1 g 1,4-Naphtochinon in 50 ccm Chlorbenzol unter Rückfluß und Aufleiten von CO_2 bis zum Verschwinden der grünen Farbe der Lösung zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten fällt ein schöner weißer kristalliner Niederschlag, der nach dem Umlösen aus Benzol bei 286° u. Z. schmilzt. Das Produkt ist löslich in Chloroform, Benzol, Chlorbenzol, Eisessig. Schwer löslich in Ligroin (Sp. 127°), unlöslich in Alkohol. Ausbeute 3 g.

Der Körper löst sich in conc. Schwefelsäure nach einiger Zeit mit dunkelgrüner Farbe. Gießt man die Lösung in Wasser, dann verschwindet die Farbe.

0.03053 g Subst.	0,09722 g CO_2	0,01251 g H_2O
$C_{39}H_{24}O_3$		
(Mol.Gew. 540,192)	Ber. 86,64% C	4,47% H
	Gef. 86,56% C	4,56% H

Versuch einer Addition von Phencyclon an 1,2-Naphtochinon

1 g Phencyclon und 1 g 1,2-Naphtochinon wurden in Chlorbenzol unter Aufleiten von CO_2 längere Zeit zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten fiel ein weißer seidenartiger verfilzter Niederschlag aus, der nach dem Umlösen aus Benzol bei 310—314° schmolz. Die Kristalle zeigen erst in der Hitze eine blaugrüne Halochromie. Der Mischschmp. mit Dihydrophencyclon (Formel XX Tab. III) zeigte keine Depression.

Versuch einer Addition von Phencyclon an Phenanthrenchinon

Trotz mehrstündigen Kochens blieb die chlorbenzolische Lösung von Phencyclon und Phenanthrenchinon grün. Aus der Lösung fielen nach dem Erkalten goldorangefarbige Blättchen vom Schmp. 207° aus, d. h. unverändertes Phenanthrenchinon.

Aus einem anderen Teil der chlorbenzolischen Lösung wurde mit Petroläther ein Produkt gefällt, das nach dem Umlösen aus Eisessig in schön ausgeprägten Kristallen anfiel, die bei 273° schmolzen und als Phencyclon identifiziert wurden.

Daraus kann man den Schluß ziehen, daß es nicht gelingt, -o-Chinone zu addieren.

3. Endocarbonyl-8,5-diphenyl-7,6-(o,o'-biphenylen)-dihydro-Chinizarin (Fomel IV, Tab. I)

durch Diensynthese aus Phencyclon und Naphtazarin.

2 g feinpulv. Phencyclon und 1,1 g reines Naphtazarin wurden auf dem Wasserbad unter Rückfluß und Aufleiten von CO_2 in wasserfreiem Benzol 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Es treten dann Fluoreszenzerscheinungen auf. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag

gesammelt und mit wenig Benzol nachgewaschen. Man löst in kaltem Benzol und versetzt vorsichtig mit Petroläther. Nach kurzer Zeit fallen prächtig gelbe grünfluoreszierende gut ausgeprägte Kristalle, die bei 245° u. Z. schmelzen. Die Schmelze ist rotviolett. Die Fluoreszenz der Kristalle und der gelösten Substanz verschwindet nach längerem Einfluß des Lichtes. Ausbeute 2,4 g.

Die schwefelsaure Lösung ist von dunkelblauvioletter Farbe. Gießt man die Lösung in Wasser, so wird die Farbe karminrot.

$C_{39}H_{24}O_5$ (Mol.Gew. 572,192) Ber. 81,79% C 4,22% H

Einwaage g	CO_2	H_2O	% C	% H
0,02859 g	0,08590	0,01211	81,9	4,73
0,01964 g	0,05855	0,00793	81,32	4,51
0,1319 g	0,3932	0,053	81,31	4,49
0,0998 g	0,2990	0,0402	81,52	4,50

Das Additionsprodukt enthält also noch CO und H_2. Es wurde versucht, um zu tieferfarbigen Körpern zu gelangen, CO und H_2 abzuspalten durch längeres Kochen des Additionsproduktes in hochsiedenden Lösungsmitteln.

Die Versuche wurden alle im CO_2-Strom ausgeführt.

1. *In o-Dichlorbenzol* (Schmp. 179°)

Nach zweitägigem Kochen war immer noch der unveränderte Ausgangskörper vorhanden.

2. *In Nitrobenzol* (Schmp. 209°)

Hierbei spaltet sich Naphtazarin ab. Überschüssiges Nitrobenzol wurde zusammen mit Naphtazarin mit Wasserdampf übergetrieben. Als Rückstand blieb ein verharztes Produkt.

3. *In Naphtalin* (Schmp. 219°)

Ein inniges Gemisch aus dem Additionsprodukt und Naphtalin wurde in ein mit CO_2 gefülltes Bombenrohr gegeben und 7 Stunden auf 230—250° erwärmt. Es war nachher kein Druck im Rohr, also kein CO abgespalten. Als Reaktionsprodukt hatte sich ein dunkelblauvioletter Körper gebildet. Naphtalin wurde mit Wasserdampf übergetrieben. Es ging auch hierbei wieder Naphtazarin mit über, das also auch hier abgespalten worden war.

Es tritt demnach beim Kochen des Additionskörpers in höhersiedenden Lösungsmitteln sofort ein Zerfall des Moleküls unter Abspaltung von Naphtazarin ein.

4. Endocarbonyl-8,5-diphenyl-7,6-(o,o'-biphenylen)-1,4-diacetyl-dihydro-Chinizarin (Formel V, Tab. I)

a) durch Diensynthese aus Phencyclon und Diacetylnaphtazarin. [6])

2,0 g Phencyclon und 1,5 g Diacetylnaphtazarin (189°) werden, innig verrieben, in 50 ccm Chlorbenzol unter Aufleiten von CO_2 am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach einer halben Stunde ist die Lösung braun gefärbt. Alsbald fällt ein weißer kristalliner Niederschlag aus. Man läßt im CO_2-Strom erkalten. Nach 3 Stunden wird abgesaugt, der Körper mit Methanol nachgewaschen. Die scharf ausgeprägten Kristalle sind weiß und schmelzen bei 260—264° u. Z. Ausbeute 3,0 g. Die Halochromie ist tiefviolettblau. Gießt man die schwefelsaure Lösung in Wasser, so wird sie karminrot.

Die Substanz wird aus Eisessig umgelöst. Der Schmp. liegt bei 265° u. Z. Nimmt man statt Eisessig Essigsäureanhydrid, dann wird während des Siedens die Lösung grün, was auf eine teilweise Zersetzung der Additionsverbindung hinweist. Die aus Essigsäureanhydrid umgelöste Substanz ist weiß und schmilzt bei 265—268° u. Z.

Vor der Analyse wurde der Körper fein pulverisiert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 110° getrocknet.

0,02531 g Subst. 0,07280 g CO_2 0,00969 g H_2O

$C_{43}H_{28}O_7$ (Mol.Gew. 656,218) Ber. 78,63% C 4,30% H

Gef. 78,45% C 4,28% H

b) Die gleiche Substanz erhält man durch Acetylieren des Phencyclon-Naphtazarinadditionsproduktes (Schmp. 245°). (Formel IV, Tab. I).

Man kann auf verschiedene Arten den Körper acetylieren:

1. mit Essigsäureanhydrid und conc. Schwefelsäure bei 80°,
2. in siedendem Essigsäureanhydrid und Natriumacetat.

1. Zu 50 ccm Essisäureanhydrid gibt man in der Kälte einige Tropfen conc. Schwefelsäure und trägt in diese Mischung den gelb grünfluoreszierenden Körper ein. Er löst sich farblos auf. Die Fluo-

reszenz verschwindet. Die Temperatur wird langsam auf 80° gesteiget. Man läßt erkalten. Bald fallen sehr schöne, farblose Kristalle aus. Sie werden gesammelt, mit Eisessig, Wasser und Äther kurz nachgewaschen. Der Schmp. der aus Eisessig umgelösten Substanz liegt bei 265° u. Z.

Die Halochromie ist auch hier tief violettblau.

Die beiden vorhin beschriebenen Körper sind reinweiß und vollkommen lichtbeständig, allerdings verändern sie sich bei 140° (dem Siedepunkt des Acetanhydrids). Steigert man bei obiger Acetylierungsweise die Temperatur über 80°, d. h. bis zum Sieden, dann wird die Lösung tiefrot, wahrscheinlich durch Abspaltung von Naphtazarin, und beim Erkalten fällt kein Körper aus. Erst beim Verdünnen mit Wasser fällt ein rötliches Produkt aus.

2. Bei der zweiten Weise wurde so verfahren:

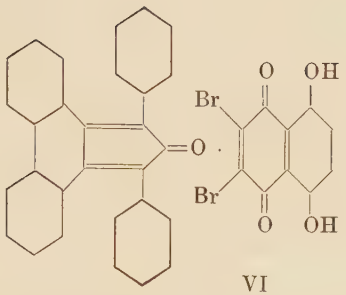
1 g des Phencyclon-Naphtazarinadditionsproduktes und 1 g wasserfreies Natriumacetat werden in 50 ccm Acetanhydrid zum gelinden Sieden erhitzt. Die Lösung färbt sich anfänglich rot, wird aber bei weiterem Erhitzen allmählich heller bis hellgelb. Nach einstündigem Sieden läßt man erkalten. Es kristallisiert Natriumacetat aus. Dieses wird abgesaugt und das Filtrat mit Wasser versetzt. Es fällt ein schwachgefärbter kristalliner Körper. Er schmilzt bei 263° u. Z. Der Mischschmelzpunkt mit dem Additionsprodukt aus Phencyclon und Diacetylnaphtazarin (265°) zeigt keine Depression.

Der Körper wurde 2mal aus Eisessig umgelöst. Der Schmelzpunkt sinkt auf 261°.

Läßt man dieses Acetylderivat nur kurze Zeit am Licht liegen, dann wird es oberflächlich intensiv grün gefärbt.

5 *Additionsprodukt aus Phencyclon u. 2,3-Dibromnaphtazarin.*)

1 g reines Phencyclon wird mit 1 g reinem 2,3-Dibromnaphtazarin (Schmp. 258°) in Chlorbenzol unter Aufleiten von CO_2 einen Tag rückfließend zum Sieden erhitzt. Die dunkelkirschrote Lösung wird eingeengt und mit Ligroin (127°) vorsichtig versetzt. Nach tagelangem Stehen fällt ein rotgoldener Körper aus, der bei 402° schmilzt. Nach dem Umlösen aus Benzol-Ligroin liegt der Schmp. bei 404°.



VI

Er ist in der Kälte unlöslich in conc. Schwefelsäure, in der Wärme löst er sich grünbraun. Gibt man die schwefelsaure Lösung in Wasser, dann tritt karminrote Färbung ein.

$C_{39}H_{22}O_5Br_2$

(MolGew. 730,01)	Ber. 63,11% C 3,04% H	21,89% Br
0,0648 g Subst.	Gef. 1,40 ccm 1/10 n $AgNO_3$	17,3 % Br
0,1097 g „	0,0440 g AgBr [13])	17,07% Br
0,0938 g „	0,0370 g AgBr [14])	16,78% Br

Rohprodukt und reine Substanz enthalten also nur rund 17% Brom.

für $C_{39}H_{22}O_5Br_{1,5}$ (Mol.Gew. 690,046)

berechnet sich ein Gehalt von 17,37% Brom; demnach müßte ein Viertel Brom irgendwie reagiert haben.

Die Kohlen-Wasserstoff-Bestimmung ergab folgende Werte:

Substanz	CO_2	H_2O	%C	%H
0,02401 g	0,06420	0,00709	72,92%	3,30%
0,02860 g	0,07628	0,00899	72,74%	3,51%
Ber. $C_{39}H_{22}O_5Br_{1,5}$ (Mol.Gew. 690,046)			67,82%	3,21%

Zur Kontrolle wurde eine Brombestimmung des angewandten 2,3-Dibromnaphtazarin gemacht durch Soda-Pottascheschmelze mit nachfolgender Titration mit 1/10 n $AgNO_3$-Lösung.

$C_{10}H_4O_4Br_2$	(Mol.Gew. 347,83)	Ber. 45,95% Br
0,1006 g Subst.	5,8 ccm 1/10 n $AgNO_3$	Gef. 46,07% Br

Von einer näheren Untersuchung wurde abgesehen.

III. Oxydation des Phencyclons und Heterocyclen aus 9,10-Dibenzoyl-phenanthren.

1. *9,10-Dibenzoylphenanthren* (Formel VII, Tab. II)
durch Oxydation des Phencyclons mit Luftwasserstoff.

2 g reines Phencyclon werden in 35 ccm reinem Pyridin 6 Stunden lang unter Luftzutritt auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Die grüne Farbe schlägt nach braun um. Es wird tropfenweise mit heißem Wasser versetzt. Es kristallisieren scharf ausgeprägte, leicht braun gefärbte Kristallrosetten aus. Nach mehrmaligem Umlösen aus Toluol kristallisiert der Körper in prächtigen farblosen Rhomboedern vom Schmp. 206°.

Er ist löslich in Benzol, Toluol, Aceton, Pyridin, schwer löslich in Alkohol und Äther. Ausbeute 1,2 g.

In conc. Schwefelsäure löst er sich mit orangeroter Farbe. Die Farbe ist tagelang beständig.

0,03099 g Subst.	0,09896 g CO_2	0,01290 g H_2O
$C_{28}H_{18}O_2$	Ber. 87,01% C	4,69% H
(Mol.Gew. 386,144)	Gef. 87,09% C	4,65% H

Phencyclon ist in Lösung sehr unbeständig. In der grünen Toluollösung treten bei Einfluß von Luft schon nach 2—3 Stunden Veränderungen ein. Saugt man durch die Lösung Luft hindurch, so wird sie nach einiger Zeit hellgelb. Hieraus kristallisiert auch das oben beschriebene 9,10-Dibenzoylphenanthren aus.

Deshalb empfiehlt es sich, um große Verluste zu vermeiden, beim Umlösen des Phencyclons immer in CO_2-Atm. zu arbeiten.

1a. *Dibenzoyl-phenanthren* (Schmp. 184°) [10])
hergestellt nach Friedel-Craffts aus Benzoylchlorid, Aluminiumchlorid, Phenanthren in Schwefelkohlenstoff-Lösung.

Nach den unten angeführten Literaturangaben haben die Verfasser ein Dibenzoylphenanthren, das sie als -9,10- formulieren, erhalten, das in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwerlöslich ist, bei 317° schmilzt und nur in geringer Ausbeute anfällt. Genauere Mengenangaben wurden nicht gemacht.

In einem 3-fach tubulierten Kolben, versehen mit Tropftrichter, Rührer mit Quecksilberverdichtung und Rückflußkühler, gibt man etwas Schwefelkohlenstoff. Unter dauerndem Turbinieren trägt man 62,4 g fein pulv. Aluminiumchlorid in kleinen Portionen ein, läßt dann 62,4 g Benzoylchlorid zutropfen. Man erhitzt zum Sieden und versetzt tropfenweise mit einer Lösung von 20 g Phenanthren in Schwefelkohlenstoff. Es tritt eine dunkelrote klare Lösung ein. 6 Stunden wird bei einer Temperatur von 50° dauernd turbiniert. Man läßt erkalten und gießt auf Eis und zersetzt dann mit Salzsäure. Es resultiert eine gelblichweiße Masse. Man filtriert, wäscht gut mit Wasser nach und kocht kurz mit Natronlauge aus. Nach dem Erkalten ist die Masse glashart. Sie wird fein gepulvert und in der Wärme mit Toluol ausgezogen. Es bleibt viel Rückstand. Die Toluollösung ist rotgelb. Nach tagelangem Stehen in der Kälte kristallisiert ein weißer Körper in feinen langen Nadeln aus. Erneut aus Toluol umgelöst, erhält man ihn in Form langer farbloser Spieße vom Schmp. 184°.

In conc. Schwefelsäure löst er sich mit hellgelber Farbe.

0,02331 g Subst.	0,07414 g CO_2	0,00982 g H_2O
$C_{28}H_{18}O_2$	Ber. 87,01% C	4,69% H
(Mol.Gew. 386,144)	Gef. 86,74% C	4,71% H

Der Körper ist wohl nach der Analyse ein Dibenzoylphenanthren, aber die beiden Benzoylreste sitzen nicht in 9,10-Stellung, wie bei dem Dibenzoylphenanthren vom Schmp. 206°, dessen Struktur durch seine Gewinnung aus Phencyclon zwangsläufig als -9,10- sich ergibt und festliegt.

Denn: der Schmelzpunkt dieses Körpers stimmt mit dem in der Literatur angegebenen nicht überein (317°) (einen Beweis für die 9,10-Stellung treten die Verfasser nicht an) und auch nicht mit dem des Dibenzoylphenanthrens, gewonnen aus Phencyclon durch Einwirkung von Luftsauerstoff (206°).

Die beiden Körper unterscheiden sich auch in ihrer Lösungsfarbe in conc. Schwefelsäure: der eine (184°) löst sich gelb, der andere orangerot. Ferner ist die Kristallform, obwohl aus demselben Lösungsmittel gewonnen, verschieden: einmal lange farblose Spieße

(184°), der andere scharf ausgeprägte farblose Rhomboeder (206°).

Die 9,10-Stellung meines Dibenzoylphenanthrens wurde durch Überführung in Heterocyclen mit Ringschluß durch -N=N-, -O-, -S- bewiesen.

2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-Pyridazin

(Formel VII, Tab. II)

durch Kondensation von 9,10-Dibenzoylphenanthren und Hydrazinhydrat. [9])

1 Mol Dibenzoylphenanthren wird in Pyridin gelöst und in der Kälte mit 4 Mol Hydrazinhydrat und etwas Wasser zur besseren Mischung versetzt. Man läßt einige Tage stehen. Es kristallisiert ein rein weißes Produkt aus, das nach dem Umlösen aus Benzol bei 340° schmilzt. Ausbeute aus 1 g Diketon 0,9 g Pyridazin.

Der qualitative Nachweis von Stickstoff war positiv.

$C_{28}H_{18}N_2$

Mol.Gew. 382,16	Ber. 87,92% C	4,74% H	7,35% N
Einwaage CO_2	H_2O	% C	% H % N
0,02447 g 0,07871	0,00988	87,72%	4,51%
0,0220 g 0,0708	0,0094	87,77%	4,78% [15])
Vol.	T.	B.	
0,0218 g 1,52 ccm	25°C	740,5 mm	7,69% [9])
0,1060 g 6,6 ccm	23,5°C	750 mm [16])	7,11%

Versuch einer Umsetzung des 9,10-Dibenzoylphenanthrens mit Schwefel.

2,0 g Dibenzoylphenanthren wurden mit 4 g Schwefelblumen innig verrieben und unter Aufleiten von CO_2 im Salzbad geschmolzen. Bei 310° schmolz das Gemisch unter ganz geringer Gasentwicklung durch. Es wurde noch kurze Zeit bei dieser Temperatur gehalten. Die Schmelze war dunkelbraun gefärbt. Ausbeute 1,7 g. Ein Teil wurde in Benzol aufgenommen, mit Tierkohle gereinigt und vorsichtig mit Methanol versetzt. Es kristallisierten schöne farblose Kristalle, die eine orangerote Halochromie zeigten und nach dem noch-

maligen Umlösen aus Toluol bei 206° schmolzen, d. h. also unverändertes Ausgangsprodukt.

Ein anderer Teil wurde mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen, der Rückstand in Toluol aufgenommen, mit Tierkohle gereinigt. Der auskristallisierte Körper schmolz bei 206°.

Der Mischschmp. mit 9,10-Dibenzoylphenanthren zeigte keine Depression.

2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-Thiophen

(Formel IX Tab. II)

durch Schmelzen des Dibenzoylphenanthrens mit Phosphorpentasulfid.

4,0 g Dibenzoylphenanthren werden mit 4,0 g Phosphorpentasulfid innig verrieben und unter Aufleiten von CO_2 vorsichtig im Paraffinbad erwärmt. Bei 160° färbt sich das Gemisch an den Rändern braun. Es entwickelt sich Schwefelwasserstoff (Bleiacetatpapier). Bei 175° schmilzt das Gemisch unter starker Gasentwicklung durch. Nach kurzer Zeit läßt die Blasenbildung nach. Man läßt im CO_2-Strom erkalten. Die Schmelze ist hellbraun. Sie wird fein gepulvert, alsdann mehrere Male mit Natronlauge in der Kälte digeriert. Der Rückstand wird kurz mit HCl-haltigem Wasser nachgewaschen. Man kann mit Petroläther die anhaftenden Schmieren entfernen und erhält dann ein helles Pulver. Dieses wird in Aceton aufgenommen, mit Tierkohle gereinigt und nach dem Filtrieren vorsichtig mit ein paar Tropfen Wasser versetzt. Es kristallisieren sehr schöne lange Nadeln, die bei 202° schmelzen. Sie werden nochmal aus Aceton-Wasser umgelöst und schmelzen dann bei 204°.

Der Mischschmp. mit 2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-Thiophen (hergestellt von Herrn Dr. *Dierichs* [21]) durch Zusammenschmelzen von Phencyclon mit Schwefel, Schmp. 204°) zeigte keine Depression.

Die Substanz zeigt eine dunkelrote Halochromie mit violettem Ablauf.

2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-Furan

(Formel X Tab. II)

durch Reduktion des 9,10-Dibenzoylphenanthrens mit amalgamiertem Zinkstaub in Eisessig.

2 g reines Dibenzoylphenanthren werden in 40 ccm Eisessig unter Erwärmen gelöst, hierauf mit 5 g amalgamiertem Zinkstaub versetzt. Man hält die Mischung 25 Stunden rückfließend in gelindem Sieden. Sie wird dann heiß filtriert. Beim Erkalten fällt ein weißer krist. Körper aus. Er schmilzt nach dem Umlösen aus Eisessig bei 184°.

In conc. Schwefelsäure löst er sich mit blaßgelber Farbe.

0,01489 g Subst. 0,04956 g CO_2 0,00640 g H_2O

$C_{28}H_{18}O$ (Mol.Gew. 370,14)

Ber. 90,81% C 4,86% H

Gef. 90,77% C 4,81% H

II. Oxydationsprodukt

2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-α-Pyron (Formel XI, Tab. II) durch Oxydation des Phencyclons mit Luftsauerstoff.

Engt man die Toluolmutterlauge, aus der man 9,10-Dibenzoylphenanthren gewonnen hat, stark ein und setzt sie weiter dem Einfluß von Luft und Licht solange aus, bis sie dickflüssig geworden ist, so kann man nach dem Entfernen der Harze mit Äther ein dunkelgelbes Pulver gewinnen. Es wird in Aceton aufgenommen. Aus der Acetonlösung kristallisieren orangerote Nadeln aus. Nach dem Umlösen aus Aceton schmilzt der Körper bei 273°.

Er löst sich in conc. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe, die tagelang beständig ist. Gibt man die schwefelsaure Lösung in Wasser, dann fallen gelbe Flocken. Der Körper läßt sich unverändert wiedergewinnen.

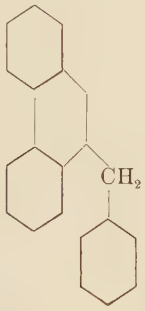
$C_{29}H_{18}O_2$ (Mol.Gew. 398,144) Ber. 87,4 % C 4,55% H

Einwaage	CO_2	H_2O		
0,004803 g	0,01535	0,00172 [17])	87,16% C	4,01 % H
0,01098 g	0,03504	0,00417	87,04% C	4,25 % H
0,01958 g	0,06298	0,00790	87,72% C	4,52 % H

9-Benzylphenanthren. Schmp. 154°

(Formel XII, Tab. II)

durch Natronkalkdestillation des 2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-α-Pyrons.



XII

1,0 g des Pyrons verreibt man innig mit 10,0 g Natronkalk, und gibt das Gemisch in ein schwerschmelzbares Rohr, das etwas geneigt und so eingeklemmt ist, daß man es während des Erhitzens drehen kann. Man erwärmt mit langsam steigender Temperatur. Zuerst destilliert Wasser über, dann unter Braunfärbung des Gemisches allmählich ein helles Öl, welches bald kristallin erstarrt. Es ist löslich in Benzol, Toluol, Benzin, Aceton, Eisessig, schwerlöslich in Alkohol. Nach zweimaligem Umlösen aus Benzin schmilzt es bei 154°. Die Kristalle sind scharf ausgeprägt und nahezu farblos.

Sie zeigen keine Halochromie.

0,022610 g Subst. 0,08978 g CO_2 0,01388 g H_2O

$C_{21}H_{16}$ (Mol.Gew. 268,125) Ber. 93,98% C 6,01% H

Gef. 93,81% C 5,95% H

Benzylphenanthren, Schmp. 154°

hergestellt aus Phenanthren und Benzylchlorid [18]).

a) Molekulare Mengen von Phenanthren und Benzylchlorid werden nach Zusatz von etwas Zinkstaub in einem mit einem Steigrohr versehenen Kolben über freier Flamme langsam erhitzt. Bald tritt die Reaktion unter Wärme und Salzsäureentwicklung ein. Es

wird noch kurze Zeit weiter erwärmt, dann vom Zinkstaub abdekantiert. Ein Überschuß von Benzylchlorid war nicht vorhanden; denn beim Destillieren ging bei 179° nichts über. Man füllt den noch warmen Kolbeninhalt in einen Schwertkolben um, und destilliert im Vakuum. Bei 200° und 6 mm Druck geht ein helles Öl über, das bald erstarrt. Diese Fraktion erweist sich als überschüssiges Phenanthren. Die nächste Fraktion geht bei 260—270° über. Das Produkt ist mit öligen Bestandteilen verunreinigt, die mit kaltem Benzin entfernt werden. Als Rückstand bleibt ein weißes Pulver, das bei 147° schmilzt. Nach zweimaligem Umlösen aus Benzin steigt der Schmp. auf 154°. Der Mischschmp. mit dem durch Natronkalk gewonnenen Körper zeigt keine Depression.

b) Man kann den gleichen Körper auch aus Phenanthren und Benzylchlorid gewinnen, ohne Zusatz von Zinkstaub. Bei 120° tritt die Reaktion ein und verläuft ohne weiteres Erwärmen von selbst zu Ende. — Die Ausbeuten können so etwas verbessert werden.

Da in der Literatur keine eindeutige Angabe gemacht war über die Stellung des Benzylrestes, und nach den Analysenwerten auch ein Dibenzylphenanthren vorliegen kann, wurde eine Molekulargewichtsbestimmung nach Rast in Kampher vorgenommen.

Molekulargewichtsbestimmung:

Mono-Benzylphenanthren		*Di-Benzylphenanthren*	
$C_{21}H_{16}$	93,98% C	$C_{28}H_{22}$	93,81% C
	6,01% H		6,19% H
Mol.Gew.	268,125	Mol.Gew.	358,172

Einwaage: 0,0114 g Subst.
0,1134 g Kampher

Depress.		
15,6	Mol.	258
15,8	Gew.	255
16,0		252

2,5-Diacetoxy-2,5-diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen-cyclopentadienon (Formel XIII, Tab. II)

als Hauptprodukt bei der Oxydation des Phencyclons mit Perhydrol in Eisessig.

Das Oxydationsgemisch aus 15 ccm Perhydrol, 25 ccm Acetanhydrid und 30 ccm Eisessig wird unter Turbinieren bis zur Blasenbildung vorsichtig erwärmt. Dann steigt die Temperatur von selbst bis zum Siedepunkt 110° an. Nach dem Abkühlen auf 40° trägt man 5 g äußerst fein pulv. Phencyclon auf einmal ein. Es wird wieder vorsichtig bis zum Sieden erhitzt. Nach einer Stunde sind alle grünen Partikelchen verschwunden und in einen weißen Körper übergeführt. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt. Die Mutterlauge ist goldgelb. Das Rohprodukt schmilzt bei 268° u. Z. Ausbeute 3,6 g.

Es ist schwer löslich in Benzol, Toluol, Aceton, Eisessig. Gut löslich in Pyridin, Acetanhydrid und Dioxan.

Nach mehrmaligem Umlösen aus Essigsäureanhydrid schmilzt der Körper bei 273°. Die Schmelze ist orangerot. Er ist lichtempfindlich, er wird citronengelb.

Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist im ersten Augenblick tiefgrün, wird rotbraun und nach einigen Minuten hellgelb; sie ist dann tagelang beständig. Gießt man die gelbe Lösung auf Eis, so fallen gelbe Flocken. Der ursprüngliche Körper ist also nicht mehr vorhanden.

0,03133 g Subst.	0,09106 g CO_2		0,01277 g H_2O
$C_{33}H_{24}O_5$ Mol.Gew. 500,183	Ber. 79,17%	4,83% H	
	Gef. 79,27%	4,56% H	

Schmilzt man die Substanz mit Arsentrioxyd zusammen, so tritt der typische Kakodylgeruch auf. Also ist Essigsäure im Molekül vorhanden.

Außer diesem Diacetoxyphencyclon bildet sich beim Oxydieren ferner als Nebenprodukt das Dibenzoylphenanthren vom Schmp. 206° (Formel VII, Tab. II). Es kristallisiert in scharf ausgeprägten Kristallen in einer Ausbeute von 0,8 g aus der goldgelben Mutterlauge aus. Sie wurden durch Mischschmp. und Halochromie identifiziert.

2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-α-Pyron

(Formel XI, Tab. II, S. 28, Schmp. 273°).

Das Diacetoxyphencyclon erleidet in conc. Schwefelsäure eine Veränderung, die man an Hand der Farbaufhellung der Lösung ver-

folgen kann. Es wurde deshalb versucht, diesen Vorgang aufzuklären.

1,0 g reines Diacetoxyphencyclon löst man in conc. Schwefelsäure auf. Die zuerst grüne Lösung bleibt solange stehen, bis sie einheitlich gelb geworden ist. Dann filtriert man auf Eis. Es fallen gelbe Flocken. Sie werden gesammelt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Körper schmilzt bei 273°. Nach einmaligem Umlösen aus Aceton ist der Schmelzpunkt konstant 273°. Er bildet orangerote Nadeln.

Der Mischschmelzpunkt mit dem Oxydationsprodukt des Phencyclons: 2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-α-Pyron, Schmp. 273° zeigte keine Depression.

Man kann sich den Körper entstanden denken aus dem Diacetoxyphencyclon durch Abspaltung von Essigsäureanhydrid und Ringerweiterung zum α-Pyron unter Sauerstoffaufnahme.

Hierfür spricht auch folgendes:

Das Diacetoxyphencyclon verändert sich auch im Schmelzpunkt. Die Schmelze ist tieforangerot. Ein angefeuchtetes Lakmuspapier wird rot von den entweichenden Dämpfen. Erhitzt man das Diacetoxyphencyclon, ohne es zu schmelzen, im Platintiegel im Luftbad (im Trockenschrank bei 110° erleidet es keinerlei Veränderungen), so verändert sich die Farbe von weiß nach gelb, goldgelb, orangerot. Der Schmelzpunkt sinkt auf 248°. Der Gewichtsverlust beträgt 5,917%. Es liegt hier noch ein Gemisch von Diacetoxyphencyclon und dem obigen Pyron vor; das letztere kann man mit Aceton herauslösen. Das erstere bleibt als weißer Rückstand.

2,5-Diacetoxy-2,5-diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-cyclopentadienon (Formel XIII, Tab. II)

durch Oxydation des Phencyclons mit Bleitetraacetat in Eisessig bei 100°. [19])

1 g Phencyclon wird unter Turbinieren und Erwärmen auf 80° in 150 ccm Eisessig aufgelöst. Man setzt auf einmal 1,7 g frischhergestelltes Bleitetraacetat zu. Die Temperatur wird langsam auf 100° gesteigert. Nach 15 Minuten ist die Oxydation beendet und die

Lösung hellgelb. Hieraus kristallisiert ein weißer Körper vom Schmp. 268° aus. Er wird mehrmals aus Acetanhydrid umgelöst. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz ist 273° u. Z. Der Mischschmelzpunkt mit dem Produkt, gewonnen durch Oxydation des Phencyclons mit Perhydrol in Eisessig, zeigt keine Depression.

Also ist auch hier Diacetoxyphencyclon entstanden.

Zur weiteren Aufklärung wurde ein Teil in conc. Schwefelsäure aufgelöst und auf Eis filtriert. Der gelbe Niederschlag wurde als das schon oben erwähnte α-Pyron (Formel XI, Tab. II, S. 28, Halo-273°) nachgewiesen.

2,5-Dichlor-2,5-diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-pentadienon
(Formel XIV, Tab. II u. III)

durch Verseifung des Diacetoxyphencyclons mit Salzsäuregas in Methanol.

1,0 g Diacetoxyphencyclon wird in Methanol aufgeschlämmt. Man leitet in der Kälte Salzsäuregas ein. Die Mischung erwärmt sich. Nach einiger Zeit fällt ein weißer Körper aus.

Aus Benzol-Petroläther umgelöst, schmilzt er bei 263°. Seine Schmelze ist dunkelgrün.

Auf dem Kupferdraht brennt er mit intensiv grüner Flamme, also enthält er Halogen.

Den gleichen Körper erhält man durch Chlorierung des Phencyclons mit gasförmigem Chlor in der Kälte (s. S. 34). Seine Halochromie ist blaugrün.

Versuch einer Verseifung des Diacetoxyphencyclons mit methylalkoholischem Kali.

Diacetoxyphencyclon wurde in wenig Pyridin gelöst und mit 1 ccm methylalkoholischer Kalilauge (1:4) und etwas Wasser versetzt. Es wurde mehrere Stunden rückfließend gekocht. Auf Zusatz von Wasser wurde das unveränderte Ausgangsprodukt wiedergewonnen.

IV. Anlagerung von Halogen und Hydroxylen an Phencyclon und deren Umwandlungsprodukte (Tab. III).

I. Anlagerung von Chlor an Phencyclon.

a) *Di-Chlor-2,5-diphenyl-3,4-(o-o'-biphenylen)-cyclopentadienon* (Formel XIV, Tab. III)

durch Einwirkung von gasförmigem Chlor auf Phencyclon in der Kälte.

In eine Aufschlämmung von 5 g äußerst fein pulv. Phencyclon in wasserfreiem Benzol leitet man in der Kälte Chlorgas ein. Nach kurzer Zeit tritt Lösung ein. Die grüne Farbe verschwindet. Das Chlorid kristallisiert innerhalb einer Stunde in einer Ausbeute von 2,4 g aus. Es sind lange weiße feine Nadeln. Sie werden aus Benzol umgelöst.

Chlorid I Schmp. 274°.

a1) Aus der Mutterlauge fällt auf Zusatz von Petroläther weiteres Chlorid aus. Die Kristalle sind grober kristallin. Ausbeute 2,4 g. Sie werden nochmal aus Benzol-Petroläther umgelöst und schmelzen dann bei 263°.

Chlorid II Schmp. 263°.

Chlorid II ist doppelt so leicht löslich in Benzol als Chlorid I. Es fällt nur auf Petrolätherzusatz wieder aus.

Beim Umlösen des ersten Rohproduktes aus Toluol traten 2 Kristallformen auf:

1. Scharf ausgeprägte Prismen vom Schmp. 274° als Hauptprodukt. Chlorid I.
2. Feine in Büscheln angeordnete Nädelchen, Schmp. 260—263°. Chlorid II.

Der Mischschmelzpunkt von Chlorid I mit Chlorid II ist 260°. Beide geben eine grüne Schmelze.

Auf dem Kupferdraht brennen beide mit grüner Flamme.

Es kann hier eine cis-trans-Isomerie vorliegen.

$C_{29}H_{18}OCl_2$ Mol.Gew. 453,058 Ber. 15,63% Cl

Chlorid I Schmp. 274°

0,0715 g Subst. 3,2 ccm 1/10 n $AgNO_3$; 15,87% Cl

Chlorid II Schmp. 263°

0,1566 g Subst. 0,0992 AgCl 15,67% Cl

Also enthalten beide Chloride 2 Atome Chlor.

b) *Dichlorphencyclon Schmp. 278° Chlorid III*

durch Anlagerung von Chlor mittels Phosphorpentachlorid in der Wärme.

2 g äußerst fein pulv. Phencyclon werden in 100 ccm wasserfreiem Benzol gelöst. In die Lösung trägt man 2 g Phosphorpentachlorid in kleinen Portionen ein. Es wird noch einige Zeit rückfließend auf dem Wasserbad erwärmt. Die grüne Farbe der Lösung schlägt bald nach gelb um. Beim Erkalten fallen weiße Nadeln vom Schmp. 272°. Nach dem Umlösen aus Benzol schmilzt dieses Chlorid bei 278°.

Mischschmp. mit Chlorid I (274°) ist 258°

Mischschmp. mit Chlorid II (263°) ist 262°

0,1056 g Subst. 4,51 ccm 1/10 n $AgNO_3$ (electrometr.)

$C_{29}H_{18}OCl_2$ Mol.Gew. 453,058 Ber. 15,63% Cl

Gef. 15,2 % Cl

Die Stellung der beiden Chloratome wurde nicht näher untersucht. Alle drei Chloride geben in conc. Schwefelsäure eine blaugrüne Halochromie.

c) *Untersuchung der Chloradditionsprodukte auf die Haftfestigkeit des Halogens.*

1. In indifferenten Lösungsmitteln wird in der Wärme kein Chlor abgespalten.

1,0 g Chlorid II wurde 3 Tage rückfließend in Dioxan gekocht. Aus der Lösung fällt auf Zusatz von Wasser ein weißes kristallines Produkt vom Schmp. 260° aus. Es ist chlorhaltig und mit dem Ausgangskörper identisch.

2. *2,5-Dioxy-2,5-diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-cyclopentadienon* (Formel XV, Tab. III)

durch Kochen des Di-Chlorids in Eisessig.

1 g Chlorid I wird 3 Tage rückfließend in Eisessig zum gelinden

Sieden erhitzt. Die Lösung färbt sich hellgelb. Auf vorsichtigen Wasserzusatz fällt ein weißer kristalliner Körper vom Schmp. 234° aus. Nach mehrmaligem Umlösen aus Toluol schmilzt er bei 240°. Er ist chlorfrei.

In conc. Schwefelsäure löst er sich mit himbeerroter Farbe. Nach einigen Minuten schlägt die Farbe nach gelb um. Die gelbe Farbe bleibt dann tagelang bestehen. Filtriert man diese schwefelsaure Lösung auf Eis, so fallen gelbe Flocken. Sie werden nach dem Waschen mit Wasser im Vakuum getrocknet. Aus Aceton umgelöst, schmelzen die Kristalle bei 273°. Sie sind identisch mit 2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-α-Pyron (Formel XI, Tab. II; S. 28; Schmp. 273°).

Dieses Pyron entsteht aus dem Dioxyphencyclon durch Wasserabspaltung mit conc. Schwefelsäure.

0,01877 g Subst. 0,05749 g CO_2 0,00828 g H_2O

$C_{29}H_{20}O_3$ Mol.Gew. 416,156 Ber. 83,62% C; 4,84% H

Gef. 83,53% C; 4,93% H

Versuch einer Acetylierung des Dioxyphencyclons.

Behandelt man Dioxyphencyclon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in der Kälte oder mit Acetylchlorid und Kaliumkarbonat, so tritt sofort Wasserabspaltung ein unter Bildung des 2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-α-Pyron (XI).

Es wurde nun versucht, den Körper zu acetylieren durch Kochen in Eisessig unter Zusatz von wasserfreiem Kaliumacetat. Nach 5tägigem Kochen war das Dioxyphencyclon noch unverändert vorhanden.

d) *Diacetoxyphencyclon,* Schmp. 273° (Formel XIII, Tab. III) entstanden durch Abspalten des Chlors in Eisessiglösung.

1. mit Natriumacetat
2. mit Kaliumacetat
3. mit Silberacetat.

1. 1 g Chlorid wird in Eisessig gelöst und mit Natriumacetat versetzt. Nach 3stündigem Kochen fällt ein weißer Körper. Er ist chlorfrei, sein Schmp. 268° u. Z. Nach zweimaligem Umlösen aus

Benzol schmilzt er bei 273° u. Z. Der Mischschmp. mit Diacetoxyphencyclon zeigt keine Depression.

2. 1 g Clorid und 1 g Kaliumacetat werden einen Tag lang in Eisessig gekocht. Es fällt ein weißer Körper, der chlorfrei ist und nach dem Umlösen aus Acetanhydrid bei 273° schmilzt.

3. 1 g Chlorid und 1,4 g Silberacetat werden unter Lichtabschluß einen Tag lang in Eisessig gekocht. Es bildet sich auch hier ein weißer Körper, den man durch Abdekantieren von dem grauweißen Silberchlorid gewinnt. Aus Eisessig umgelöst, schmilzt er bei 273°: Diacetoxyphencyclon.

II. Anlagerung von Brom an Phencyclon.

2,5-Dibrom-2,5-diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylyn)-cyclopentadienon
(Formel XVI, Tab. III) [4])

Zu einer Aufschlämmung von 2 g Phencyclon in wasserfreiem Benzol läßt man eine Lösung von Brom in Benzol tropfenweise zufließen. Nach einiger Zeit tritt Lösung ein, die Farbe schlägt hierauf in gelb um. Es fällt ein voluminöser hellgelber Niederschlag, Schmp. 295—296°. Ausbeute 2,1 g. Aus Benzol umgelöst bildet das Dibromphencyclon schöne gelbe Nadeln vom Schmp. 298°.

0,0957 g Subst. 3,5 ccm 1/10 n $AgNO_3$

$C_{29}H_{18}OBr_2$ Mol.Gew. 541,972 Ber. 29,49% Br
Gef. 29,22% Br

Untersuchung des Bromanlagerungsproduktes auf die Haltfestigkeit des Broms.

a) *2,5-Dioxy-2,5-diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-cyclopentadienon*
(Formel XV, Tab. III)
durch Kochen des Dibromids in Eisessig.

1,0 g Dibromphencyclon wird in 100 ccm Eisessig aufgeschlämmt und am Rückfluß gekocht. Nach 5 Stunden ist alles gelöst. Man läßt noch einen Tag gelinde sieden. Auf vorsichtigen Wasserzusatz fällt ein weißer kristalliner Körper. Er wird aus Toluol 2mal umgelöst und schmilzt bei 240°. Die Schmelze ist orangefarbig. Die

Halochromie ist zuerst himbeerrot, wird aber nach einigen Minuten gelb.

Der Mischschmelzpunkt mit Dioxyphencyclon, gewonnen aus dem Dichlorphencyclon durch Kochen in Eisessig, zeigte keine Depression.

b) *Diacetoxyphencyclon* (Formel XIII, Tab. III, Schmp. 273°)

durch Abspalten des Broms mittels Kaliumacetat in Eisessig.

1,0 g Dibromphencyclon und 1,0 wasserfreies Kaliumacetat werden in 110 ccm Eisessig aufgeschlämmt und dann zum Sieden erhitzt. Nach kurzer Zeit tritt vollständige Lösung ein. Man kocht noch weitere 5 Stunden am Rückfluß. Beim Erkalten fällt aus der schwachgelben Lösung ein weißer kristalliner Körper, der nach dem Umlösen aus Acetanhydrid bei 273° schmilzt. Die Halochromie ist anfänglich grün, wird aber sehr schnell gelb, die gelbe Farbe ist beständig.

Der Körper ist identisch mit demjenigen, den man aus dem Dichlorphencyclon erhält durch Abspaltung des Chlors mit Kaliumacetat, ferner durch Oxydation des Phencyclons mit Perhydrol in Eisessig.

III. Anlagerung von Jod an Phencyclon.

2,5-Dijod-2,5-diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-cyclopentadienon (Formel XVII, Tab. III).

Zu einer Aufschlämmung von 5 g Phencyclon, äußerst fein pulverisiert, in Methylenchlorid wird eine Lösung von Jod in Methylenchlorid tropfenweise zugegeben. Nachdem Lösung eingetreten ist, schlägt die grüne Farbe bald in rotbraun um. Das Jodid fällt sofort dunkelgelb aus. Man läßt noch eine Stunde in Eis stehen, saugt ab und wäscht mit Methylenchlorid bis zum Farbloswerden des Filtrates nach. Ausbeute 6,1 g.

In warmen Lösungsmitteln erfolgt momentan Jodabspaltung. Die quantitativen Bestimmungen wurden deshalb mit dem Rohprodukt ausgeführt.

In der Schmelze zersetzt sich der Körper; bei 188° geht Jod in violetten Dämpfen heraus.

$C_{29}H_{18}OJ_2$ Mol.Gew. 636,004		Ber. 39,92% J
0,1235 g Subst.	0,944 g AgJ [20])	Gef. 41,4 % J
0,1213 g Subst.	0,926 g AgJ [20])	41,3 % J
0,0359 g Subst.	1,1 ccm 1/10 n $AgNO_3$	38,9 % J

Untersuchung des Dijodphencyclons auf die Haltfestigkeit des Jods.

a) *In der Wärme wird Jod sofort abgespalten*

Erhitzt man 1 g Dijodphencyclon in Chloroform auf dem Wasserbad unter Rückfluß, so wird hierbei Jod abgespalten, das sich im Kühler mit Chloroform kondensiert und als violette Lösung zurückfließt. Beim Destillieren mit absteigendem Kühler geht das Jod zusammen mit Chloroform über. Im Kolben verbleibt eine grüne Lösung.

b) *Dijodphencyclon und Kaliumacetat in Eisessig.*

1,0 g Dijodphencyclon und 1,0 g Kaliumacetat werden in Eisessig zum Sieden erhitzt. Im ersten Augenblick geht Jod heraus, die Lösung wird grün, schlägt aber momentan in rotbraun um, um immer heller zu werden. Nach eintägigem Kochen fällt über Nacht ein weißer seidenartiger Niederschlag vom Schmp. 310° aus. Nach dem Umlösen aus Benzol schmilzt er bei 314°.

In conc. Schwefelsäure ist er in der Kälte unlöslich, in der Wärme löst er sich mit hellblaugrüner Farbe.

Der Mischschmelzpunkt mit Dihydrophencyclon Schmp. 314° (Formel XX, Tab. III) zeigte keine Depression. Es kann durch intermediär entwickelten Jodwasserstoff entstanden sein.

Man engt die Eisessigmutterlauge ein. Auf Zusatz von Wasser fällt ein weißes kristallines Produkt, das nach dem Umlösen aus Benzol bei 256° schmilzt. Die Schmelze ist grün.

In conc. Schwefelsäure löst sich der Körper mit dunkelgrüner Farbe.

Den gleichen Körper erhält man auch auf folgende Weise: Löst man Phencyclon in conc. Schwefelsäure auf und filtriert durch eine Glasnutsche auf Eis, so fällt ein farbloser Körper aus. Er ist nach der Analyse ein Hydrat des Phencyclons, aber nicht identisch mit dem, welches man als Vorstufe zum Phencyclon auffassen kann, das die OH-Gruppe in 3- oder 4-Stellung hat. Dieses Letztere gibt ein Acetylderivat vom Schmp. 251°, während das erstere ein Acetylderivat vom Schmp. 256° liefert. Mit diesem ist der oben beschriebene Körper identisch. Der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression. Dieses Acetylderivat hat die -$OCOCH_3$-Gruppe in 2- oder 5-Stellung, wie schon *W. Dilthey* u. Mitarb. [12]) in ihrer Arbeit annehmen. Für 2,5-Stellung spricht auch die Entstehung aus dem Dijodid.

c) *2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-α-Pyron*
(Formel XI, Tab. II, Schmp. 273°).

Dijodphencyclon kann auch in Chloroform-Lösung hergestellt werden. Setzt man zu der auf ein Drittel eingeengten Chloroformmutterlauge Methanol und läßt einen Tag stehen, so bildet sich ein jodfreier orangeroter Körper. Umgelöst aus Aceton schmilzt er bei 273°. Seine Halochromie ist hellgelb. Der Mischschmelzpunkt mit dem schon in dieser Arbeit mehrmals beschriebenen α-Pyron zeigte keine Depression.

Aus der Chloroform-methylalkoholischen Mutterlauge läßt sich nach noch längerem Stehen noch 9,10-Dibenzolphenanthren gewinnen (Formel VII, Tab. II; Schmp. 206°, S. 24).

Anmerkungen.

1. Diss. *J. ter Horst,* Bonn 1934, Diss. *A. Schäfer,* Bonn 1936.
2. *W. Dilthey, J. ter Horst* u. *A. Schäfer.* J. pr. 148, 55 (1937).
3. Diss. *A. Schäfer,* Bonn 1936, S. 8.
4. Diss. *J. ter Horst,* Bonn 1934, S. 24.
5. Diss. *A. Schäfer,* Bonn 1936, S. 9.
6. Diacetylnaphtazarin, hergestellt nach *J. Thiele* und *E. Winter.* A. 311, 348 (1900).
7. Dibromnaphtazarin, hergestellt nach *A. S. Wheeler* und *V. C. Edwards.* Am. Soc. 39, II, 2466 (1917).
8. Diss. *A. Schäfer,* Bonn 1936, S. 62.
9. *C. Paal* und *H. Schulze.* B. 39, 3800 (1900).
10. *C. Willgerodt* u. *B. Albert.* J. pr. 84, 393 (1911).
11. *W. Dilthey, O. Trösken, K. Plum* und *W. Schommer:* Eigenfarbe und Halochromie einiger tieffarbiger aromatischer Fünfringketone (Heteropolare XXIV). J. pr. 141, 338 (1934).
12. *W. Dilthey, J. ter Horst* u. *W. Schommer:* Tieffarbige aromatische Fünfringketone (Heteropolare XXVII). J. pr. 143, 195 (1935).
13. Analyse Fräulein cand. chem. *Främbs.*
14. Analyse des Rohproduktes.
15. Analyse cand. chem. *A. Chaverri-R.*
16. Analyse Fräulein cand. chem. *Walther.*
17. Analyse *Dr. Schöller.*
18. *G. Goldschmiedt.* M. 2, 444 (1881).
19. *O. Dimroth* u. Mitarb. B. 53, I, 484 (1920).
    O. Dimroth u. *R. Schweitzer.* B. 56, II, 1377 (1923).
20. Analyse cand. chem. *Stephan.*
21. Im hiesigen Institut.
22. *J. C. Willgerodt* u. *B. Albert.* J. pr. [2] 84, 383 (1911).
23. *J. W. E. Bachmann.* Journ. Am. chem. Soc. 56, 1363 (1934).

Lebenslauf.

Am 17. April 1907 bin ich, Marianne Leonhard, als Tochter des Landrichters, jetzigen Senatspräsidenten Dr. iur. Josef Leonhard und seiner Ehefrau Anna geb. Thelen in Elberfeld geboren. Ich bin katholischer Konfession und arischer Abstammung.

Von Ostern 1913 ab besuchte ich das städtische Lyzeum West-Elberfeld mit der später angegliederten Studienanstalt und erhielt 1926 das Reifezeugnis.

Nach zwei Praktikantenjahren bestand ich im Februar 1928 in Köln das pharmazeutische Vorexamen und war daran anschließend noch ein Jahr als Apothekenassistentin tätig. Im Sommersemester 1929 immatrikulierte ich mich an der Universität Bonn und legte im Sommersemester 1931 das Pharmazeutische Staatsexamen ab. Nach zwei weiteren Semestern Chemiestudiums machte ich im Februar 1932 das Vorexamen für Lebensmittelchemiker. Drei Halbjahre studierte ich Lebensmittelchemie und erhielt im Januar 1934 nach bestandener Staatsprüfung gleichzeitig die Approbation als Lebensmittelchemikerin. Im Sommersemester 1935 bestand ich das zweite Verbandsexamen für Chemiker. Im November 1935 begann ich mit der vorliegenden Arbeit, die ich im April 1937 beendete. Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juni 1937.